



PCT/FR 2004 / 003281

REC'D 07 MAR 2005

WIPO

PCT

# BREVET D'INVENTION

CERTIFICAT D'UTILITÉ - CERTIFICAT D'ADDITION

## COPIE OFFICIELLE

Le Directeur général de l'Institut national de la propriété industrielle certifie que le document ci-annexé est la copie certifiée conforme d'une demande de titre de propriété industrielle déposée à l'Institut.

Fait à Paris, le 27 DEC. 2004

Pour le Directeur général de l'Institut  
national de la propriété industrielle  
Le Chef du Département des brevets

DOCUMENT DE PRIORITÉ

PRÉSENTÉ OU TRANSMIS  
CONFORMÉMENT À LA  
RÈGLE 17.1.a) OU b)

Martine PLANCHE

INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

SIEGE  
26 bis, rue de Saint-Petersbourg  
75800 PARIS cedex 08  
Téléphone : 33 (0)1 53 04 53 04  
Télécopie : 33 (0)1 53 04 45 23  
www.inpi.fr





INSTITUT  
NATIONAL DE  
LA PROPRIÉTÉ  
INDUSTRIELLE

26 bis, rue de Saint Pétersbourg  
75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 94 86 54

# BREVET D'INVENTION

## CERTIFICAT D'UTILITÉ

Code de la propriété intellectuelle - Livre VI



N° 11354\*01

### REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 1/2

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 540 W / 260899

<b>19 DEC 2003</b> <small>Remise à l'INPI</small>		<b>19 DEC 2003</b>	
REMISE DES PIÈCES DATE <b>69 INPI LYON</b> LIEU <b>0314991</b> N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI DATE DE DÉPÔT ATTRIBUÉE PAR L'INPI <b>19 DEC. 2003</b>		<b>1</b> NOM ET ADRESSE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE À QUI LA CORRESPONDANCE DOIT ÊTRE ADRESSÉE RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle Centre de Recherches de Lyon B.P. 62 69192 SAINT-FONS CEDEX	
Vos références pour ce dossier (facultatif) R 03164			
Confirmation d'un dépôt par télécopie <input type="checkbox"/> N° attribué par l'INPI à la télécopie			
<b>2</b> MATURE DE LA DEMANDE		Cochez l'une des 4 cases suivantes	
Demande de brevet		<input checked="" type="checkbox"/>	
Demande de certificat d'utilité		<input type="checkbox"/>	
Demande divisionnaire		<input type="checkbox"/>	
Demande de brevet initiale		N°	Date
ou demande de certificat d'utilité initiale		N°	Date
Transformation d'une demande de brevet européen		<input type="checkbox"/>	N°
Demande de brevet initiale		N°	Date
<b>3</b> TITRE DE L'INVENTION (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION IGNIFUGEE A BASE DE MATRICE THERMOPLASTIQUE.			
<b>4</b> DÉCLARATION DE PRIORITÉ OU REQUÊTE DU BÉNÉFICE DE LA DATE DE DÉPÔT D'UNE DEMANDE ANTÉRIEURE FRANÇAISE		Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° Pays ou organisation Date <input type="text"/> / <input type="text"/> / <input type="text"/> N° <input type="checkbox"/> S'il y a d'autres priorités, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
<b>5</b> DEMANDEUR		<input type="checkbox"/> S'il y a d'autres demandeurs, cochez la case et utilisez l'imprimé «Suite»	
Nom ou dénomination sociale		RHODIA ENGINEERING PLASTICS	
Prénoms			
Forme juridique		S.r.l.	
N° SIREN			
Code APE-NAF			
Adresse	Rue	Via 1°Maggio, 80	
	Code postal et ville	20020 CERIANO LAGHETTO (MI)	
Pays		ITALIE	
Nationalité		Italienne	
N° de téléphone (facultatif)			
N° de télécopie (facultatif)			
Adresse électronique (facultatif)			

BREVET D'INVENTION  
CERTIFICAT D'UTILITÉ

REQUÊTE EN DÉLIVRANCE 2/2



19 DEC 2003 Réservé à l'INPI

REMISE DES PIÈCES  
DATE 69 INPI LYON  
LIEU 0314991

N° D'ENREGISTREMENT  
NATIONAL ATTRIBUÉ PAR L'INPI

DB 540 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier :</b> (facultatif)		R 03164	
<b>6 MANDATAIRE</b>			
Nom		ESSON	
Prénom		Jean-Pierre	
Cabinet ou Société		RHODIA SERVICES Direction de la Propriété Industrielle	
N °de pouvoir permanent et/ou de lien contractuel		8207	
Adresse	Rue	Centre de Recherches de Lyon B.P. 62	
	Code postal et ville	69192	SAINT FONS CEDEX
N° de téléphone (facultatif)		04.72.89.68.44	
N° de télécopie (facultatif)		04.72.89.69.68	
Adresse électronique (facultatif)			
<b>7 INVENTEUR (S)</b>			
Les inventeurs sont les demandeurs		<input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non Dans ce cas fournir une désignation d'inventeur(s) séparée	
<b>8 RAPPORT DE RECHERCHE</b>		Uniquement pour une demande de brevet (y compris division et transformation)	
Établissement immédiat ou établissement différé		<input checked="" type="checkbox"/> <input type="checkbox"/>	
Paiement échelonné de la redevance		Paiement en trois versements, uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Oui <input checked="" type="checkbox"/> Non	
<b>9 RÉDUCTION DU TAUX DES REDEVANCES</b>		Uniquement pour les personnes physiques <input type="checkbox"/> Requête pour la première fois pour cette invention (joindre un avis de non-imposition) <input type="checkbox"/> Requête antérieurement à ce dépôt (joindre une copie de la décision d'admission pour cette invention ou indiquer sa référence):	
Si vous avez utilisé l'imprimé «Suite», indiquez le nombre de pages jointes			
<b>10 SIGNATURE DU DEMANDEUR OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)		<b>VISA DE LA PRÉFECTURE OU DE L'INPI</b>	
 ESSON Jean-Pierre		 E. PAVAGE	

La loi n°78-17 du 6 janvier 1978 relative à l'informatique, aux fichiers et aux libertés s'applique aux réponses faites à ce formulaire.  
Elle garantit un droit d'accès et de rectification pour les données vous concernant auprès de l'INPI.

## Composition ignifugée à base de matrice thermoplastique

5 La présente invention concerne une composition thermoplastique ignifugée comprenant un système d'ignifugation particulier à base de sel d'acide phosphinique et de dérivés de la mélamine. Cette composition est notamment utile pour la réalisation d'articles employés dans le domaine de la connectique électrique ou électronique.

10 Les compositions à base de résines thermoplastiques sont utilisées pour la réalisation d'articles par différents procédés de mise en forme. Ces articles sont utilisés dans de nombreux domaines techniques, tels que pour la réalisation de pièces de systèmes électriques ou électroniques. Ces pièces doivent présenter des propriétés mécaniques élevées mais également des propriétés de résistance  
15 chimique, d'isolation électrique, ainsi qu'une bonne ignifugation lorsque ces pièces rentrent en combustion. Un des aspects important est que ces pièces ne doivent pas rentrer en combustion, c'est à dire ne pas produire de flammes ; ou alors rentrer en combustion mais à des températures les plus élevée possible.

L'ignifugation des compositions à base de matrice thermoplastique a été étudiée  
20 depuis très longtemps. Ainsi, les ignifugeants principaux utilisés sont le phosphore rouge, les composés halogénés tels que les polybromodiphényles, les polybromodiphénoxydes, les polystyrènes bromés, des composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine et plus récemment les phosphates,  
25 polyphosphates et pyrophosphates de mélamine, les acides organo-phosphoreux et leurs sels.

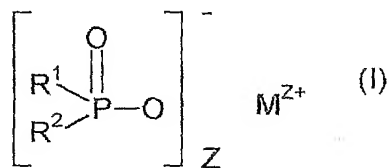
On recherche de manière constante des agents ignifugeants ayant des propriétés d'ignifugation de plus en plus élevées. Par ailleurs, les ignifugeants, utilisés généralement dans des quantités importantes conduisent à des problèmes de  
30 mise en forme des pièces. De plus, certains ignifugeants contenant des halogènes ou du phosphore rouge peuvent générer des gaz ou vapeurs toxiques lors de la combustion de la composition polyamide. En outre, les ignifugeants sont connus pour être instables à des températures élevées. Ainsi, une partie des

ignifugeants se dégrade lors du procédé de fabrication de l'article plastique, diminuant ainsi leur efficacité ignifugeante.

Il existe ainsi un besoin de compositions à base de matrice thermoplastique pour la réalisation d'articles ayant des propriétés mécaniques satisfaisantes et une  
5 bonne ignifugation, tout en évitant les inconvénients mentionnés précédemment.

La présente invention a pour premier objet une composition à base de matrice thermoplastique comprenant un système d'ignifugation comprenant au moins :

- un composé (F1) de formule (I) :



10 dans lequel :

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, préférentiellement de 1 à 3 atomes de carbones, et/ou un radical aryle ;

M représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc,  
15 préférentiellement un ion magnésium et/ou aluminium ;

Z représente 2 ou 3, préférentiellement 3 ;

- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un dérivé de condensation de la mélamine ; et

20 - un composé (F3) qui est un dérivé de condensation de la mélamine ;

ladite composition comprend préférentiellement au moins 13 % en poids de composés F1 et F2, plus préférentiellement au moins 15 %, par rapport au poids total de la composition.

La demanderesse a découvert de manière tout à fait surprenante que les  
25 composés de ce système d'ignifugation particulier selon l'invention agissent en synergie dans la composition à base de matrice thermoplastique et permettent d'obtenir des articles présentant outre une faible propagation des flammes, de bonnes propriétés mécaniques et une bonne stabilité thermique, une capacité

élevée à ne pas générer de flammes, lorsqu'ils entrent en contact avec des corps incandescents ou propageant des flammes.

La composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 50 % en poids du système d'ignifugation selon l'invention comprenant au moins les composés F1, F2 et F3, préférentiellement de 5 à 40 %, encore plus préférentiellement de 10 à 30 %, particulièrement de 15 à 30 %, par rapport au poids total de la composition.

La composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 30 % en poids de composé F1, préférentiellement de 1 à 20 % en poids, plus préférentiellement de 5 à 15 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre de 1 à 20 % en poids de composé F2, préférentiellement de 2 à 10 % en poids.

La composition selon l'invention peut comprendre de 0,1 à 20 % en poids de composé F3, préférentiellement de 1 à 10 % en poids.

Préférentiellement, le rapport en poids des composés F1 et F2 est respectivement compris entre 1 :1 et 4 :1, préférentiellement aux environs de 2:1 et 3:2.

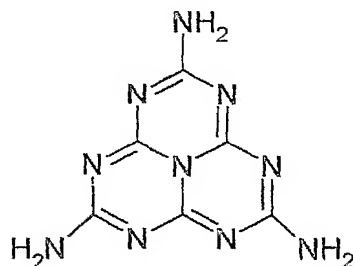
$R^1$  et  $R^2$  du composé F1 de formule (I) peuvent être identiques ou différents et représenter un méthyle, éthyle, n-propyl, isopropyl, n-butyl, ter-butyl, n-pentyl et/ou aryle tel qu'un phényle par exemple. M est préférentiellement un ion aluminium. L'acide phosphinique du composé F1 peut être choisi par exemple parmi le groupe comprenant : l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique, l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, et/ou leur mélange. Différents acides phosphiniques peuvent être utilisés en combinaison. Les composés F1 sont notamment décrits dans le brevet US6255371.

Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être préparés selon les méthodes usuelles bien connues de l'homme du métier, telle que par exemple celle décrite dans le brevet EP 0699708. Les sels d'acide phosphinique selon l'invention peuvent être utilisés sous différentes formes dépendantes de la nature du polymère et des propriétés désirées. Par exemple, pour obtenir une bonne dispersion dans le polymère, un sel d'acide phosphinique peut être sous forme de fines particules.

Le composé F2 est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un dérivé de

condensation de la mélamine. Différents composés F2 peuvent être utilisés en combinaison. Les dérivés condensés de la mélamine sont par exemple le mélam, le mélem et le mélon. On peut également utiliser des composés encore plus condensés. Préférentiellement, le composé F2 peut être choisi par exemple parmi  
5 le groupe comprenant les produits de réaction suivants : polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, et/ou leur mélange. Il est particulièrement préférable d'utiliser un polyphosphate de mélamine ayant des chaînes d'une longueur supérieure à 2, et en particulier supérieure à 10. Ces composés sont notamment décrits dans le brevet WO  
10 9839306 et US6255371.. Les composés F2 peuvent être également obtenus par des procédés autres que ceux basés sur la réaction directe avec un acide phosphorique. Par exemple, le polyphosphate de mélamine peut être préparé par réaction de la mélamine avec de l'acide polyphosphorique (voir WO9845364), mais également par condensation du phosphate de mélamine et du  
15 pyrophosphate de mélamine (voir WO9808898).

Le composé F3 est peut être par exemple le mélam, le mélem et/ou le mélon. On peut également utiliser des composés encore plus condensés. Différents composés F3 peuvent être utilisés en combinaison. Préférentiellement, on utilise le mélem qui est un composé de formule  $C_6H_6N_{10}$ , que l'on peut représenter avec  
20 la formule suivante :



D'une manière tout à fait préférentielle, le système d'ignifugation de la présente invention comprend un composé F1 de formule (I) dans lequel  $R_1=R_2$ =éthyle, M = aluminium et  $Z=3$  ; un composé F2 : polyphosphate de mélamine ; et un composé  
25 F3 qui est du mélem. Le rapport en poids des composés F1 et F2 peut être par exemple respectivement de 2 :1.



La présente invention concerne une composition à base de matrice thermoplastique choisie dans le groupe comprenant : les (co)polyamides ; les (co)polymères de mono ou dioléfine, tel que le polypropylène, le polyisobutylène, le polybutylène, le polybutadiène, le polyéthylène ; les copolymères éthylène-propylène, le copolymère de styrène éventuellement greffé, tel que le polystyrène, le poly(p-méthylstyrène, le poly-( $\alpha$ -méthylstyrène) ; le copolymère de styrène ou  $\alpha$ -méthylstyrène avec des diènes ou avec des acryliques, tel que le styrène-butadiène, le styrène-acrylonitrile, le styrène maleic anhydride ; les polyuréthanes, les polymères comprenant des halogènes, tel que le polychloropropène, les polymères dérivés d'acides  $\alpha,\beta$ -insaturés, tel que le polyacrylate, le polyméthacrylate, le polyacrylonitrile, le polyacrylamide, les polymères insaturés dérivés d'alcools et d'amines, tel que l'alcool polyvinylique, les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle ; les polyacétals tel que le polyoxyméthylène, les polyphénylènes oxyde, les polyphénylène éther, les polyphénylènes sulfide, les polyurés, les polycétones, les polyimides, les polyester, tel que le polyéthylène téréphthalate, le polybutylène téréphthalate, les polycarbonates, les polyester carbonates, les polysulfones, les polyéther sulfones, leurs dérivés et/ou leurs mélanges.

On peut citer, par exemple, les polyamides semi-cristallins ou amorphes linéaires, tels que les polyamides aliphatiques, polyamides semi-aromatiques et plus généralement, les polyamides obtenus par polycondensation entre un diacide saturé aliphatique ou aromatique, et une diamine primaire saturée aromatique ou aliphatique, les polyamides obtenus par condensation d'un lactame et/ou d'un aminoacide, ou les polyamides obtenus par condensation d'un mélange de ces différents monomères. Ces copolyamides peuvent être, par exemple, le polyadipamide d'hexaméthylène, les polyphtalamides obtenus à partir d'acide téréphthalique et/ou isophtalique, les copolyamides obtenus à partir de caprolactame, et d'un ou plusieurs monomères généralement utilisés pour la fabrication des polyamides, tel que l'acide adipique, l'acide téréphthalique, et/ou l'hexaméthylène diamine.

Le polyamide est de préférence choisi parmi les polyamides semi-cristallins par exemple, les polymères obtenus par action de polycondensation de diacides

carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 12 atomes de carbone tels que, par exemple l'acide adipique, acide azélaïque, acide sébacique, acide dodécanoïque ou un mélange de ceux-ci avec des diamines biprimaires de préférence aliphatiques saturées linéaires ou ramifiées ayant de 4 à 12 atomes de carbone telles que, par exemple l'hexaméthylène diamine, la triméthylhexaméthylène diamine, la tétraméthylène diamine, la m-xylène diamine ou un mélange de celles-ci; les polyamides obtenus soit par homopolycondensation directe d'acide  $\omega$ -aminoalcanoïque comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, soit par ouverture hydrolytique et polymérisation des lactames dérivés de ces acides ; les copolyamides obtenus à partir des monomères de départ des polyamides précités, le composant acide de ces copolyamides pouvant consister en outre en partie en acide téréphtalique et/ou en acide isophtalique ; et les mélanges de ces polyamides ou leurs copolymères.

A titre d'illustration des polyamides obtenus par polycondensation de diacides et de diamines, on citera par exemple : le polyamide 4,6 (polymère de tétraméthylènediamine et d'acide adipique), le polyamide 6,6 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide adipique), le polyamide 6,9 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide azélaïque), le polyamide 6,10 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide sébacique), le polyamide 6,12 (polymère d'hexaméthylènediamine et d'acide dodécanedioïque).

A titre d'illustration des polyamides obtenus par homopolycondensation qui peuvent convenir, on citera : le polyamide 4 (polymère d'acide amino-4 butanoïque ou de  $\gamma$ -butyrolactame), le polyamide 5 (polymère d'acide amino-5 pentanoïque ou de  $\delta$ -amylolactame), le polyamide 6 (polymère d' $\epsilon$ -caprolactame), le polyamide 7 (polymère d'acide amino-7 heptanoïque), le polyamide 8 (polymère de capryllactame), le polyamide 9 (polymère d'acide amino-9 nonanoïque), le polyamide 10 (polymère d'acide amino-10 décanoïque), le polyamide 11 (polymère d'acide amino-11 undécanoïque), le polyamide 12 (polymère d'acide amino-12 dodécanoïque ou de laurylactame).

A titre d'illustration des copolyamides, on citera par exemple : le polyamide 6,6/6,10 (copolymère d'hexaméthylènediamine, d'acide adipique et d'acide sébacique), le polyamide 6,6/6 (copolymère d'hexaméthylènediamine, d'acide

adipique et de caprolactame), le polyamide 6/12, le polyamide 6/11, le polyamide 6/6,36.

On peut également citer le polyamide 6(T) qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide téréphthalique et d'hexaméthylène diamine ; le  
5 polyamide 9(T) qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide téréphthalique et d'une diamine comprenant 9 atomes de carbone ; le polyamide 6(I) qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide isophtalique et d'hexaméthylène diamine ; et le polyamide MXD6 qui est un polyamide obtenu par polycondensation d'acide adipique et de métaxylylène diamine.

- 10 La matrice (co)polyamide selon l'invention comprend généralement au moins un (co)polyamide choisi dans le groupe comprenant : le (co)polyamide 6 ; 4 ; 11 ; 12, 4.6 ; 6.6 ; 6.9 ; 6.10 ; 6.12 ; 6.18 ; 6.36 ; 6(T) ; 9(T) ; 6(I) ; MXD6 ; leurs copolymères et/ou mélanges.

- La composition selon l'invention peut également comprendre des charges de  
15 renfort bien connues de l'homme du métier et choisies par exemple dans le groupe comprenant des fibres de verre, de carbone, minérales, céramiques, organiques thermorésistantes comme les fibres en polyphthalamide, et des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' $\alpha$ -ZrP ; et/ou leurs  
20 mélanges. Les fibres de verre sont particulièrement préférées selon l'invention. Les fibres de verre préférentiellement utilisées sont des fibres de verre pour polyamide, ayant, par exemple, un diamètre moyen compris entre 5 et 20  $\mu$ m, préférentiellement entre 10 et 14  $\mu$ m, telles que par exemple les fibres de verre CS123D-10C (Owens Corning Fibreglass), CS1103 (Owens Corning Fibreglass)  
25 et CS983 (Vetrotex) et CS99B (Vetrotex). Les charges de renfort peuvent représenter de 0 à 80 %, préférentiellement de 5 à 55 %, encore plus préférentiellement de 10 à 40 % en poids par rapport au poids total de la composition.

- La composition selon l'invention peut également comprendre un ou plusieurs  
30 additifs habituellement utilisés par un homme du métier dans les compositions utilisées pour la fabrication d'articles moulés. Ainsi, on peut citer à titre d'exemple d'additifs les stabilisants thermiques, les agents de moulage tels que le calcium stéarate, les stabilisants UV, les antioxydants, les lubrifiants, les réducteurs

d'abrasion, les pigments, colorants, plastifiants, les promoteurs de marquage au laser ou des agents modifiant la résilience. A titre d'exemple, les antioxydants et stabilisants chaleur sont, par exemple, des halogénures d'alcalins, des halogénures de cuivre, les composés phénoliques stériquement encombrés, les phosphites organiques et les amines aromatiques.

La composition selon l'invention peut également comprendre en outre différents autres composés ignifugeants ou agents synergiques au système d'ignifugation, tel que des stabilisants thermiques. On peut citer, par exemple, la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine et/ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine. Les composés à base de zinc, tel que le borate de zinc, peuvent être présent dans des proportions comprises entre 0,01 et 5 % en poids, préférentiellement entre 0,1 et 5 % en poids, par rapport au poids total de la composition.

La présente invention concerne également un procédé de fabrication d'une composition ignifugée selon l'invention dans lequel on mélange, par exemple à l'extrusion en voie fondue ou à sec, au moins une matrice thermoplastique et au moins un système d'ignifugation tels que décrit précédemment.

Le mélange peut être effectué à l'état fondu par exemple dans une extrudeuse mono ou baxis, ou par mélange sans passer à l'état fondu, par exemple dans un mélangeur mécanique. Les composés peuvent être introduits simultanément ou successivement. Tous les moyens connus de l'homme du métier concernant l'introduction des différents composés d'une composition thermoplastique peuvent être utilisés. On utilise généralement un dispositif d'extrusion dans lequel la matière est chauffée, soumise à une force de cisaillement, et véhiculée. De tels dispositifs sont parfaitement connus de l'homme du métier. La composition selon l'invention, lorsqu'elle est préparée à l'aide d'un dispositif d'extrusion peut être conditionnée sous forme de granulés ou utilisée directement pour la mise en forme d'un article.

La présente invention concerne aussi un article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'invention notamment par un procédé choisi dans le groupe comprenant un procédé d'extrusion, tel que l'extrusion de feuilles et de films, de moulage, tel que le moulage par compression, d'injection, tel que le moulage par injection, et de filage. De tels articles peuvent être utilisés dans le domaine de l'automobile, de la connectique électrique ou électronique tels que des éléments de disjoncteurs, interrupteurs, connecteurs ou analogues.

D'autres détails ou avantages de l'invention apparaîtront plus clairement au vu des exemples donnés ci-dessous uniquement à titre indicatif.

10 Les composés utilisés dans les exemples ci-dessous sont les suivants :

- PA 66 : PA 66 ayant un indice de viscosité de 140 ml/g (ISO 307, acide formique), et un Mn de 17600 g/mol (mesurée par GPC) ;
- Composé F1 de formule (VI) dans lequel  $R_6=R_7$ =éthyle, M=aluminium et Z=3 ;
- 15 - Composé F2 : polyphosphate de mélamine.
- Composé F3 : mélem (2,6,10-triamine symmetric-heptazine) Delacal® 450 (Delamin) ;
- FV : Fibres de verre CS99B (Vetrotex) ;
- SC : Stéarate de calcium.
- 20 - BZ : Borate de zinc : Firebrake® ZB (US Borax)

#### Exemple 1 : Fabrication de compositions

Les compositions sont préparées par mélange des composants dans des proportions indiquées dans le tableau 1 de l'exemple 2, sur une extrudeuse double-vis Werner & Pfleiderer ZSK 40, ayant une vitesse de vis de 200 rpm et une sortie de 35 kg/h, à une température de 270°C. Les fibres de verre sont ajoutées au mélange à la gorge de l'extrudeuse. Les granulés sont séchés et fondus sur une machine de moulage par injection Arburg 320 M500-210 à une température de 270-280°C et ensuite moulés à 80-90°C, sous forme d'éprouvettes.

30 Les compositions finales comprennent 30 % de fibres de verre, 0,5 % de stéarate de calcium et 0,5 % de borate de zinc.

### Exemple 2 : Mesure des propriétés

Les propriétés sont déterminées sur des éprouvettes, selon les méthodes suivantes :

- La résistance à la flamme est mesurée selon le test UL-94 ("Underwriters Laboratories"). Ce test est réalisé avec des éprouvettes d'épaisseur de 0,8 mm, après conditionnement de 48 heures à 50 % RH (humidité relative) et 168 heures à 70°C. Le résultat est codifié comme suit : N.C : non classé (ignifugation faible). V-2 : le temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; goutte de polyamide enflammant le coton. V-1 : temps moyen de combustion est inférieur à 25 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 30 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton par la goutte. V-0 : temps moyen de combustion est inférieur à 5 secondes, le temps de combustion maximum est inférieur à 10 secondes (auto-extinction) ; pas d'inflammation du coton.
- GWFT : On mesure la capacité à l'extinction d'une flamme provoquée par l'application d'un fil incandescent selon la norme IEC 60695-2-12 sur des éprouvettes d'épaisseur de 1,0 mm et de surface 80\*80 mm, à une température de 960°C. On note que la composition passe avec succès le test lorsqu'il y a inflammation durant l'application du fil incandescent mais auto-extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent. On note que la composition échoue au test lorsqu'il y a inflammation durant l'application du fil incandescent et pas d'auto-extinction dans les 30 secondes après enlèvement dudit fil incandescent. Le test est passé avec succès lorsque les trois éprouvettes différentes confirment successivement la même température.
- GWIT : On mesure la capacité à ne pas former une flamme suite à l'application d'un fil incandescent selon la norme IEC 60695-2-13 sur des éprouvettes d'épaisseur de 1,0 mm, à une température de 750°C. La norme prévoit que lorsque l'échantillon passe avec succès le test à 750°C, est additionné 25°C à cette température, et l'échantillon est par conséquent classifié avec un GWIT de 775°C. On note que la composition passe avec succès le test lorsqu'il n'y a pas d'inflammation durant l'application du fil incandescent. On note que la composition échoue au test lorsqu'il y a inflammation durant l'application du fil incandescent, c'est à dire production de flammes ayant une permanence de plus

de 5 secondes. Le test est passé avec succès lorsque les trois éprouvettes différentes confirment successivement la même température.

- Résistance aux chocs CHARPY selon les normes ISO 179\1eA et ISO 179\1eU.

- 5 - CTI : selon la norme IEC 112. La résistance CTI est le voltage pour lequel un matériel ne subit pas de flammes au niveau de sa superficie. Pour ce test, on vient appliquer 50 fois, et ce toutes les trente secondes, des courants en même point, par l'intermédiaire d'une solution saline de chlorure d'ammonium qui chute au sein d'un intervalle fixe entre deux électrodes. S'il n'advient pas de flammes et
- 10 ce jusqu'au terme des 50 applications, le test est passé avec succès.

Les propriétés des compositions réalisées précédemment sont rassemblées dans le tableau 1 (les pourcentages sont exprimés en poids).

Tableau 1

	A	1	2	3
PA 66 (%)	51,5	46,5	50	47
F1 (%)	11,5	11,5	12,5	10
F2 (%)	6	6	6,5	5
F3 (%)	-	5	1	7
GWIT (775°C)	échec	passe	passe	passe
GWFT (960°C)	passe	passe	passe	passe
UL 94	V-0	V-0	V-0	V-0
CHARPY (KJ/m <sup>2</sup> )	59,6	49,9	53,3	49,1
CTI (volt)	600	600	600	575

15

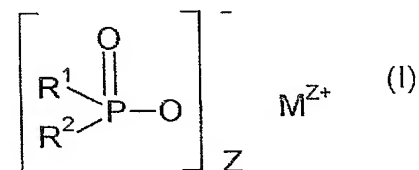
Les compositions selon l'invention permettent d'obtenir des articles ayant un comportement mécanique très satisfaisant ainsi qu'une faible inflammation et une bonne ignifugation, par rapport aux articles obtenus à partir de compositions de l'art antérieur ne comprenant pas de mélem.

20

## REVENDICATIONS

1. Composition à base de matrice thermoplastique comprenant un système d'ignifugation comprenant au moins :

- 5 - un composé (F1) de formule (I) :



dans lequel :

R<sup>1</sup> et R<sup>2</sup> sont identiques ou différents et représentent une chaîne alkyle linéaire ou branchée comprenant de 1 à 6 atomes de carbones, et/ou un radical aryle ; M  
10 représente un ion calcium, magnésium, aluminium et/ou zinc ; Z représente 2 ou 3 ;

- un composé (F2) qui est un produit de réaction entre l'acide phosphorique et la mélamine et/ou un produit de réaction entre l'acide phosphorique et un dérivé de condensation de la mélamine ; et

15 - un composé (F3) qui est un dérivé de condensation de la mélamine ;  
ladite composition comprenant au moins 13 % en poids de composés F1 et F2, préférentiellement au moins 15 %, par rapport au poids total de la composition.

2. Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1  
20 à 50 % en poids du système d'ignifugation comprenant au moins les composés F1, F2 et F3, par rapport au poids total de la composition.

3. Composition selon la revendication 1 à 2, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 30 % en poids de composé F1.

25

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 1 à 20 % en poids de composé F2.



5. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée en ce qu'elle comprend de 0,1 à 20 % en poids de composé F3.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que l'acide phosphinique du composé F1 est choisi parmi le groupe comprenant : l'acide diméthyl phosphinique, l'acide éthylméthyl phosphinique, l'acide diéthyl phosphinique et l'acide méthyl-n-propyl phosphinique, et/ou leur mélange.
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le composé F2 est choisi parmi le groupe comprenant : le polyphosphate de mélamine, polyphosphate de mélam, et polyphosphate de mélem, et/ou leur mélange.
8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisée en ce que le composé F3 est choisi parmi le groupe comprenant : le mélam, le mélem, le mélon, et/ou leur mélange.
9. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que matrice thermoplastique est choisie dans le groupe comprenant : les (co)polyamides ; les (co)polymères de mono ou dioléfine, tel que le polypropylène, le polyisobutylène, le polybutylène, le polybutadiène, le polyéthylène ; les copolymères éthylène-propylène, le copolymère de styrène éventuellement greffé, tel que le polystyrène, le poly(p-méthylstyrène, le poly-( $\alpha$ -méthylstyrène) ; le copolymère de styrène ou  $\alpha$ -méthylstyrène avec des diènes ou avec des acryliques, tel que le styrène-butadiène, le styrène-acrylonitrile, le styrène maleic anhydride ; les polyuréthanes, les polymères comprenant des halogènes, tel que le polychloropropène, les polymères dérivés de  $\alpha$ ,  $\beta$  acides insaturés, tel que le polyacrylate, le polyméthacrylate, le polyacrylonitrile, le polyacrylamide, les polymères insaturés dérivés d'alcools et d'amines, tel que l'alcool polyvinylique, les polymères vinyliques et leurs copolymères comme l'acétate de polyvinyle, l'alcool polyvinylique, le chlorure de polyvinyle ; les polyacétals tel que le polyoxyméthylène, les polyphénylènes oxyde, les

polyphénylènes éther, les polyphénylènes sulfide, les polyurés, les polycétones, les polyimides, les polyesters, tel que le polyéthylène téréphthalate, le polybutylène téréphthalate, les polycarbonates, les polyester carbonates, les polysulfones, les polyéther sulfones, leurs dérivés et/ou leurs mélanges.

5

10. Composition selon la revendication 8, caractérisée en ce que matrice (co)polyamide comprend au moins un (co)polyamide choisi dans le groupe comprenant : le (co)polyamide 6 ; 4 ; 11 ; 12, 4.6 ; 6.6 ; 6.9 ; 6.10 ; 6.12 ; 6.18 ; 6.36. ; 6(T) ; 9(T) ; 6(I) ; MXD6 ; leurs copolymères et/ou mélanges.

10

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que ladite composition comprend des charges de renfort choisies parmi le groupe comprenant : des fibres de verre, des fibres de carbone, des fibres minérales, des fibres céramiques, des fibres organiques thermorésistantes ; des charges minérales telles que la wollastonite, le kaolin, l'argile, la silice et le mica, et des nanocharges minérales telles que la montmorillonite et l' $\alpha$ -Zr phosphate, et/ou leurs mélanges.

15

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, caractérisé en ce que ladite composition comprend des agents ignifugeants ou des agents synergiques au système d'ignifugation choisis parmi le groupe comprenant : la poudre de céramique, l'hydroxyde de magnésium, les hydrotalcites, les carbonates de magnésium et les autres carbonates alcalino-terreux, l'oxyde de zinc, le stannate de zinc, l'hydroxystannate de zinc, le phosphate de zinc, le borate de zinc, le sulfide de zinc, l'hydroxyde d'aluminium, le phosphate d'aluminium et le phosphore rouge, les composés organiques azotés appartenant à la classe des triazines telles que la mélamine et/ou ses dérivés comme le cyanurate de mélamine.

20

25

13. Procédé de fabrication d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, dans lequel on mélange au moins la matrice thermoplastique avec le système d'ignifugation comprenant au moins les composés F1, F2 et F3.

30

14. Article obtenu par mise en forme d'une composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.



**BREVET D'INVENTION**  
**CERTIFICAT D'UTILITÉ**  
 Code de la propriété intellectuelle - Livre VI

  
 N° 11235\*02

DÉPARTEMENT DES BREVETS

26 bis, rue de Saint Pétersbourg

75800 Paris Cedex 08

Téléphone : 01 53 04 53 04 Télécopie : 01 42 93 59 30

DÉSIGNATION D'INVENTEUR(S) Page N° 1. / 1..

(Si le demandeur n'est pas l'inventeur ou l'unique inventeur)

Cet imprimé est à remplir lisiblement à l'encre noire

DB 113 W / 260899

<b>Vos références pour ce dossier</b> (facultatif)		R 03164	
<b>N° D'ENREGISTREMENT NATIONAL</b>		03.14991	
<b>TITRE DE L'INVENTION</b> (200 caractères ou espaces maximum) COMPOSITION IGNIFUGEE A BASE DE MATRICE THERMOPLASTIQUE.			
<b>LE(S) DEMANDEUR(S) :</b> RHODIA ENGINEERING PLASTICS S.r.l. Via l°Maggio, 80 20020 CERIANO LAGHETTO (MI) ITALIE			
<b>DESIGNE(NT) EN TANT QU'INVENTEUR(S) :</b> (Indiquez en haut à droite «Page N° 1/1» S'il y a plus de trois inventeurs, utilisez un formulaire identique et numérotez chaque page en indiquant le nombre total de pages).			
<b>Nom</b>		AMORESE	
<b>Prénoms</b>		Michelangelo	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	Via Principe Eugenio n°9	
	<b>Code postal et ville</b>	20155	MILANO
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>		COUILLENS	
<b>Prénoms</b>		Xavier	
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>	14, rue des Catalpas	
	<b>Code postal et ville</b>	31170	TOURNEFEUILLE
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>Nom</b>			
<b>Prénoms</b>			
<b>Adresse</b>	<b>Rue</b>		
	<b>Code postal et ville</b>		
<b>Société d'appartenance</b> (facultatif)			
<b>DATE ET SIGNATURE(S)</b> <b>DU (DES) DEMANDEUR(S)</b> <b>OU DU MANDATAIRE</b> (Nom et qualité du signataire)			
 ESON Jean-Pierre			



1  
2  
3  
4  
5  
6  
7  
8  
9  
10  
11  
12  
13  
14  
15  
16  
17  
18  
19  
20  
21  
22  
23  
24  
25  
26  
27  
28  
29  
30  
31  
32  
33  
34  
35  
36  
37  
38  
39  
40  
41  
42  
43  
44  
45  
46  
47  
48  
49  
50  
51  
52  
53  
54  
55  
56  
57  
58  
59  
60  
61  
62  
63  
64  
65  
66  
67  
68  
69  
70  
71  
72  
73  
74  
75  
76  
77  
78  
79  
80  
81  
82  
83  
84  
85  
86  
87  
88  
89  
90  
91  
92  
93  
94  
95  
96  
97  
98  
99  
100

PCT/FR2004/003281

